

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110472

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01G 9/038

H01G 9/058

(21)Application number : 2000-292467

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.09.2000

(72)Inventor : TAKEDA MASAYUKI

CHOKAI AKIKO

UE MAKOTO

(54) ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrical double layer capacitor having a high breakdown voltage and high electrostatic capacity.

SOLUTION: In the electrical double layer capacitor, a positive and a negative pole contain activated carbon as an electrode active material. As for the electrolyte, cold molten salt is used. The cold molten salt consists of positive ions which are N,N'-dialkyl imidazolium and negative ions whose van der Waals volume is within a range of 0.010-0.060 nm³. The activated carbon has an average pore diameter of 2.5 nm or smaller.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-110472
(P2002-110472A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|--------------|
| H 0 1 G 9/038 | | H 0 1 G 9/00 | 3 0 1 D |
| 9/058 | | | 3 0 1 A |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-292467 (P2000-292467)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000. 9. 26)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 武田 政幸
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 鳥海 明子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 宇恵 誠
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 耐電圧が高く、静電容量の高い電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】 正極及び負極が電極活物質として活性炭を含有し、電解液として常温熔融塩を使用する電気二重層キャパシタであって、前記常温熔融塩を構成する陽イオンがN, N'-ジアルキルイミダゾリウムであり、これに対する陰イオンがファンデルワールス体積で0.010~0.060 nm³ の範囲にある陰イオンであり、かつ前記活性炭が平均細孔径2.5 nm以下の活性炭であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極及び負極が電極活物質として活性炭を含有し、電解液として常温溶融塩を使用する電気二重層キャパシタにおいて、前記常温溶融塩を構成する陽イオンがN、N'-ジアルキルイミダゾリウムであり、これに対する陰イオンがファンデルワールス体積で0.010~0.060 nm³の範囲にある陰イオンであり、かつ前記活性炭が平均細孔径2.5 nm以下の活性炭であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 前記N、N'-ジアルキルイミダゾリウムが、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムであることを特徴とする請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 前記常温溶融塩を構成する陰イオンが、テトラフルオロホウ酸イオンであることを特徴とする請求項1又は2に記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタに関するものである。更に詳しくは、本発明は、正極及び負極の電極活物質が特定の活性炭を含有し、電解液として有機溶媒を含まない特定の常温溶融塩を使用する電気二重層キャパシタであって、前記構成を採ることによって、高耐電圧かつ高容量を有する電気二重層キャパシタを提供するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、セパレータを介して対向配置した正極および負極からなる電極素子において、正極及び負極の両方を活性炭繊維、活性炭粒子の成形体、活性炭粒子の塗布膜等を用いて構成される分極性電極とし、該電極素子に電解質を含ませたものである。前記構成の電気二重層キャパシタでは、前記分極性電極と前記電解液との界面に生成する電気二重層に電荷が蓄えられる。

【0003】前記電解質には、その性状から液体電解質（電解液）と固体電解質とに大別され、さらに前記電解液は使用される溶媒や塩の種類から、水系電解液と非水系電解液とに分けられる。前記水系電解液としては硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液等が用いられる（宇恵誠、電気化学、66巻、904頁、1998年）が、水系電解液は非水系電解液に比べ耐電圧が低いため、一定電流Iで、電圧V_iからV_fまで放電させたときの下記式（1）で表される電気二重層キャパシタの単セル当たりのエネルギーWが低く、近年、注目を集めている電気自動車、ハイブリッド車や電力貯蔵などパワー用途には、非水系電解液を使用したものが適している。

【0004】 $W = 1/2 \times C \times (V_i^2 - V_f^2) \dots\dots (1)$

（ここでCは静電容量（F）である。）

前記非水系電解液としては、炭酸プロピレン等の有機溶媒に過塩素酸の四級アンモニウム塩を溶解した電解液（特公昭54-9704号公報）、テトラフルオロホウ

酸やヘキサフルオロリン酸の四級アンモニウム塩を溶解した電解液（特公昭52-40025号公報、特開昭63-173312号公報）、四級ホスホニウム塩を溶解した電解液（特公平6-66233号公報）、アミジン基を有する化合物の塩を溶解した電解液（WO95/15572号公報）、イミダゾリウム化合物をカチオン成分とする塩を溶質とした電解液（WO99/08299号公報、特開平8-321439号公報）や、有機溶媒を使用しない常温溶融塩を使用するもの（特開平5-74656号公報、特開平6-61095号公報、WO97/02252号公報）等が知られている。

【0005】常温溶融塩は、その塩が低沸点であるために室温において液状の外観を呈する塩の総称であり、イオン性液体なため高い電気伝導率を示す。また有機溶媒を含む電解液と異なって溶媒の蒸発や分解がないために経時劣化が小さく、また有害な物質を排出しないため環境への負荷が小さい。そのため常温溶融塩は、種々の導電性の材料や各種化学反応の溶媒として注目されている。

【0006】上記常温溶融塩を使用する提案である特開平5-74656号公報及び特開平6-61095号公報においては、常温溶融塩として無機塩と有機塩の混合物を使用することが開示されている。有機塩としては四級アンモニウムまたは四級ホスホニウム塩の塩化物または臭化物が、無機塩としてはAlCl₃、TiCl₃、TiCl₄、及びBeCl₂からなる群から選ばれた塩化物が好ましいと記述されている。

【0007】しかしながら、四級アンモニウム塩の塩化物とAlCl₃の混合物として実施例に記載されている1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（以下、EMIと略記する）AlCl₄は空気中の酸素や湿気に不安定なため取り扱いが制限され、電気二重層キャパシタ用電解液としては満足できるものではなかった。これを改良するものとして、空気中でも安定な含フッ素アニオンを有する常温溶融塩がいくつか報告されている。J. Chem. Soc., Chem. Commun., 965 (1992)ではJ. S. WilkesらがEMIのテトラフルオロホウ酸塩を発表し、WO97/02252号公報ではEMIを含む複素環式カチオン類と0.1 nm³以上のファンデルワールス体積を有するアニオンの組み合わせによる常温溶融塩（例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩）と、それを用いた電気化学素子が示されている。

【0008】またこれらの常温溶融塩を有機溶媒に溶解した電解液を作製し、電気二重層キャパシタなどの電気化学素子に用いることも検討されている。これらの例としては、WO95/15572号公報、前出のWO97/02250号公報、WO99/08299号公報が挙げられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】近年、電気二重層キャパシタに対する要求性能は厳しくなる一方であり、より耐電圧が高く、静電容量の高い電気二重層キャパシタの開発が求められている。本発明においては、有機溶媒を含まない常温溶融塩を使用した電気二重層キャパシタにおいて、より耐電圧が高く、静電容量の高い電気二重層キャパシタを提供することを目的とした。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、常温溶融塩の構成成分として、特定の構造を有する陽イオン、特定の範囲のファンデルワールス体積を有する陰イオン、さらに特定範囲の平均細孔径を有する活性炭を組み合わせて用いることによって、耐電圧が高く、静電容量の高い電気二重層キャパシタを得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】即ち、本発明は、正極及び負極が電極活物質として活性炭を含有し、電解液として常温溶融塩を使用する電気二重層キャパシタにおいて、前記常温溶融塩を構成する陽イオンがN、N'-ジアルキルイミダゾリウムであり、これに対する陰イオンがファンデルワールス体積が0.010~0.060nm³の範囲にある陰イオンであり、かつ前記活性炭が平均細孔径2.5nm以下の活性炭であることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供するものである。

【0012】本発明においては、前記N、N'-ジアルキルイミダゾリウムが、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムであることが好ましく、また前記常温溶融塩を構成する陰イオンが、テトラフルオロホウ酸イオンであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の電気二重層キャパシタに使用する、電解液としての有機溶媒を含まない常温溶融塩を構成する陽イオンは、イミダゾリウム環の二つの窒素原子にアルキル基が結合した一価の陽イオンであるN、N'-ジアルキルイミダゾリウムである。イミダゾリウム環のN位及びN'位に結合するアルキル基として好ましいものは、それぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。

【0014】またイミダゾリウム環の2位、4位、5位については、無置換すなわち水素原子が結合していても良く、また好ましい置換基である炭素数1~4のアルキル基が結合していても良い。またイミダゾリウム環に結合したアルキル基の一部または全ては、相互に結合して環構造を形成していてもよい。具体例としては1,3-ジメチルベンズイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルベンズイミダゾリウム等が挙げられる。

【0015】上記イミダゾリウム環のアルキル置換基の

選択は非常に重要であり、より高い電気伝導率を有する常温溶融塩が得られるよう留意する必要がある。まず、アルキル基には比較的低分子量のメチル基またはエチル基を使用することが好ましく、これにより、移動度の高いイミダゾリウムイオンを選ぶことができる。また、N位及びN'位に結合するアルキル基を互いに異なるアルキル基を選定することで分子の対称性が低下する結果常温溶融塩の解離度が向上し、イオン電導を担うキャリア（フリーなイオン）の数が増加するので好ましい。

【0016】以上のような観点から本発明に使用されるN、N'-ジアルキルイミダゾリウムの好適な具体例としては、1,3-ジメチルイミダゾリウム、1,3,4-トリメチルイミダゾリウム、1,2,3,4-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムが挙げられ、最も好適なのは1-エチル-3-メチルイミダゾリウムである。

【0017】本発明において使用する常温溶融塩は、特定の範囲のファンデルワールス体積を有する陰イオンが用いられる。ここで本発明で規定した常温溶融塩の陰イオンのファンデルワールス体積は、イオンを構成する球形の各原子が所定の結合距離及び結合角で結合し重なり合った模型から、算出することができる(M. Ue, J. Electrochem. Soc., 141, 3336 (1994))。なお、各原子の球の半径にはA. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964)で提案された数値(日本化学会編「化学便覧基礎編II」)を採用、H; 0.120nm, B; 0.190nm, C; 0.170nm, N; 0.155nm, F; 0.147nm, S; 0.180nm)を使用し、配座については該陰イオンを含むイオン結晶のX線回折あるいは中性子回折によって測定した値を用いた。また、分子力場計算プログラムとして知られる「MM2計算」によって得た配座を利用しても良い。「MM2計算」によれば、体積を数値積分する際の格子間隔の大きさによって、得られる体積の値が少し異なるので、本発明では格子間隔を0.075nmと一定にした。

【0018】本発明においては、前記陰イオンのファンデルワールス体積が0.010~0.060nm³の陰イオンを使用する。これにより陰イオンが、正極中の活性炭の細孔内でかなり自由に拡散できる様になるものと推定される。前記ファンデルワールス体積が、0.010nm³未満であるとカチオンとの相互作用が強くなり、解離度が低下し、電気伝導率が低下して好ましくない。0.060nm³を超えるとイオンそのものが大きすぎるので、細孔内でのイオンの拡散が妨げられるのと単位面積当たりに蓄えられる電荷量が減少して容量が低下すると考えられる。

【0019】上記の条件を満足する陰イオンとしては、高い耐電圧及び電気伝導率を満たすものとしてファンデルワールス体積が0.051nm³であるテトラフルオ

ロホウ酸イオンが挙げられる。本発明に使用される常温溶融塩の中でもっとも好ましいカチオンとアニオンの組み合わせは、テトラフルオロホウ酸（１－エチル－３－メチルイミダゾリウム）である。

【0020】常温溶融塩中の混入水分は、電気二重層キャパシタの耐電圧の低下を引き起こすので、含水量は通常１％以下、好ましくは１００ppm以下、さらに好ましくは５００ppm以下、特に１００ppm以下である。本発明の電気二重層キャパシタの正極及び負極で使用される活性炭は、好ましくは平均細孔径が２．５nm以下である。活性炭の平均細孔径は窒素吸着によるBET法によって測定される。

【0021】活性炭の比表面積は、炭素質種による単位面積あたりの静電容量（F/m²）、高比表面積化に伴う高密度の低下等の理由から一概には言えないが、窒素吸着によるBET法により求めた比表面積は５００～２５００m²/gが好ましく、特に、比表面積が１０００～２０００m²/gの活性炭は、体積あたりの静電容量が大きく好ましい。

【0022】本発明に使用する活性炭の製造方法は特に限定されないが、一般的には、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはそれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、石油コークス、カーボンアエロゲル、メソフェーズカーボン、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、イオン交換樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用の原料を炭化した後、賦活して製造される。

【0023】賦活法としては、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガス等と接触反応させるガス賦活法と炭化された原料に塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、ホウ酸、硝酸等を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を得る薬品賦活法があり、いずれも用いることができる。

【0024】賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガス雰囲気下で、５００～２５００℃、好ましくは７００～１５００℃で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。活性炭の形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状等特に限定されず利用できるが、粒状の場合、電極の高密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は３０μm以下が好ましい。

【0025】活性炭以外にも上述の高比表面積の炭素材

料、例えばカーボンナノチューブやアブラズマCVDにより作製したダイヤモンドなどを使用することも可能である。正極及び負極の構成は、特に限定されず公知のものでよく、通常上述の電極活物質としての活性炭、導電剤とバインダー物質から構成され、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体として使用する。

【0026】上記導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の５～５０％、特に１０～３０％程度が好ましい。

【0027】また、バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシルメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも１種類以上用いるのが好ましい。電極中のバインダー物質の配合量は、炭素質物質の種類と形状によっても異なるが、多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少し、少なすぎると結着性が悪くなり強度が低下するため、活性炭の重量の０．５～３０％が好ましく、２～３０％が特に好ましい。

【0028】正極、負極は、従来から知られている方法により成形することが可能である。例えば、活性炭とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加混合した後、プレス成形して得られる。また、活性炭とピッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合、成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体が得られる。さらに、活性炭とバインダー或いは活性炭のみを焼結して電極とすることも可能である。炭素繊維布を賦活処理して得られる活性炭繊維布を用いる場合は、バインダーを使用せずにそのまま電極として使用してもよい。

【0029】電気二重層キャパシタには、正極と負極の間に多孔性の薄膜、いわゆるセパレータを使用することができる。セパレータの材質としては、紙製、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、ガラス繊維製等が用いられる。電気二重層キャパシタの形状は、コイン型、巻回型、角型、アルミラミネート型などいずれの形状でも良く、またこれら形状に限定されるものではない。また本発明の電気化学素子としての電気二重層キャパシタの製造方法は、公知の種々の方法が適用できる。

【0030】また後述する実施例には、正極及び負極に同一の活性炭および成形方法を用いているが、正極と負極の活性炭及び成形方法は必ずしも同一である必要はな

く、負極と正極とが同程度の比表面積を備えるものであればよい。

【0031】

【実施例】以下に、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例、比較例において、平均細孔径は、ユアサイオニクス社製ガス吸着測定装置、「オートソーブ-1」を用い、窒素ガスの吸着等温線を測定し、ここから算出した。

【0032】実施例1

ヤシ殻系活性炭を水蒸気賦活処理することにより得られた平均細孔径2.0nmの活性炭粉末(比表面積1700m²/g、平均粒子径10μm)80重量%、アセレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、60kgf/cm²の圧力で加圧成型して直径10mm、厚さ0.6mmの円盤状の成型体を作製し、これを電気二重層キャパシタの正極及び負極として用いた。2枚の成型体を0.1torr以下の真空中、300℃で3時間乾燥した後、これらをアルゴン雰囲気グローブボックス中へ移動した。放冷後の2枚の活性炭成型体へ、上記の常温溶融塩テトラフルオロホウ酸(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)(東京化成製を減圧脱水したもの)を減圧下で含浸させた。陰イオンであるテトラフルオロホウ酸イオンのファンデルワールス体積は、MM2計算により0.051nm³であった。

【0033】上記で得られた常温溶融塩を含浸させた2枚の分極性電極の間にポリプロピレン製セパレータを挟み、これらを、ステンレス製ケース内にポリプロピレン製ガスケットを介してかしめ封じることにより、図1に示すようなコイン型の電気二重層キャパシタを得た。得

られた電気二重層キャパシタに、70℃で、5mAの定電流充電後、所定の電圧で充電開始から50分定電圧充電を行い、その後5mAの定電流放電を行って性能の指標として静電容量密度を測定した。前記所定電圧は、0.8Vから0.1V刻みで4.9Vまで試験した。前記静電容量密度は所定電圧からの放電時の総エネルギーから求めた静電容量を正極及び負極の合計体積で除して算出した。

【0034】比較例1～3

比較例1では、常温溶融塩として、ファンデルワールス体積の大きな陰イオン(0.144nm³)を有するビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0035】比較例2では、活性炭として平均細孔径が2.6nmである活性炭粉末(比表面積1000m²/g、平均粒子径12μm)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電気二重層キャパシタを作製した。比較例3では、常温溶融塩の代わりに、テトラフルオロホウ酸(1-エチル-3-メチルイミダゾリウム)の炭酸プロピレン溶液(溶質濃度1.0mol/dm³)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0036】表1に、実施例および比較例において使用した常用溶融塩の陰イオン種とそのファンデルワールス体積、使用した活性炭の平均細孔径、作製した電気二重層キャパシタ静電容量密度の最大値及びそのときの充電電圧を表示した。

【0037】

【表1】

表1

| | 陰イオン種 | 陰イオンのファンデルワールス体積 nm ³ | 活性炭の 平均細孔径 nm | 最大静電 容量密度 F cm ⁻¹ | 電圧 V |
|------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------|
| 実施例1 | テトラフルオロホウ酸イオン | 0.051 | 2.0 | 19.3 | 3.9 |
| 比較例1 | ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン | 0.144 | 2.0 | 13.6 | 3.4 |
| 比較例2 | テトラフルオロホウ酸イオン | 0.051 | 2.6 | 11.5 | 3.8 |
| 比較例3 | テトラフルオロホウ酸イオン(ただし、炭酸プロピレン溶液) | 0.051 | 2.0 | 14.7 | 3.4 |

【0038】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタは、静電容量が大きく耐電圧も高く高いエネルギー密度を有するため、電気自動車、ハイブリッド車や電力貯蔵などパワー用途には好適である。

【0039】

【図面の簡単な説明】

【図1】代表的な電気二重層キャパシタの概略図であ

る。

【符号の説明】

- 1 ケース
- 2 正極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 負極

【図1】

